

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-114836

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

C08K 13/02  
 C08K 13/04  
 C08L101/00  
 G02B 5/00  
 G02B 5/20  
 G03F 7/004  
 // C09D 5/00

(21)Application number : 08-287271

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.1996

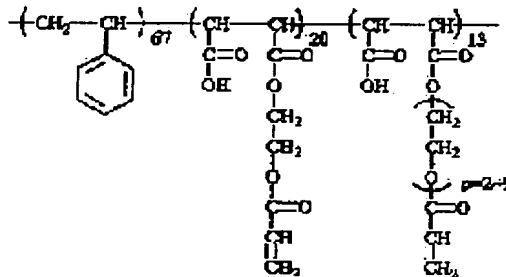
(72)Inventor : MANGYO TAKASHI  
 KOYANAGI TAKAO

## (54) BLACK PIGMENT COMPOSITION, BLACK RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND BLACK CURED FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a black pigment compsn. which gives a black cured film which has sufficient light-screening capability, adhesiveness, and resistivity and enables a very fine black matrix pattern for a display material to be produced simply and conveniently by incorporating a high-molecular compd. and a titanium black into the same.

**SOLUTION:** A film formed from the black pigment compsn. exhibits such a chromaticity of transmitted light in a wavelength range of 380-780nm that when  $Y=1.0$ , then  $0.170 \leq x \leq 0.270$  and  $0.190 \leq y \leq 0.320$ . Titanium black used has a primary particle size of 0.01-1 $\mu$ m and a specific surface area of 5-40m<sup>2</sup>/g and is contained in an amt. of 60-80wt.% of the solids in the compsn. The polymer compd. has carboxyl groups and is represented by formula I. The black pigment compsn. is prepd. by dispersing the polymer compd., titanium black, etc., in an org. solvent in the presence of a dispersant with a ball mill, etc., to obtain the above-described chromaticity. The vol. resistivity (at a voltage of 30V or lower) of the resultant cured film (in a thickness of 1-2 $\mu$ m) is set at 107 $\Omega$ .cm or higher.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114836

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 K 13/02		C 0 8 K 13/02	
	13/04		13/04
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 2 B 5/00		G 0 2 B 5/00	B
	5/20		5/20
	1 0 1		1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-287271

(22) 出願日 平成8年(1996)10月11日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 萬行 隆史

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(54) 【発明の名称】 黒色顔料組成物、黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜

(57) 【要約】

【課題】 十分な遮光性、密着性、高抵抗率を有する高精度なブラックマトリックスを簡便に製造することができる黒色顔料組成物、黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜の開発。

【解決手段】 高分子化合物とチタンブラックを含有し、かつ下記の性質を有する黒色顔料組成物：顔料組成物膜の、波長380～780nmにおける透過光の色度が、 $Y=1.0$ のとき、 $0.170 \leq x \leq 0.270$ 、 $0.190 \leq y \leq 0.320$ である

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】高分子化合物とチタンブラックを含有し、かつ下記の性質を有する黒色顔料組成物：顔料組成物膜の、波長 380～780 nm における透過光の色度が、 $Y=1.0$  のとき、 $0.170 \leq x \leq 0.270$ 、 $0.190 \leq y \leq 0.320$  である

【請求項 2】高分子化合物がカルボキシル基を有する化合物である請求項 1 に記載の黒色顔料組成物。

【請求項 3】チタンブラックの含有量が組成物の固形分中 60～80 重量% である請求項 1 または 2 に記載の黒色顔料組成物。

【請求項 4】チタンブラックの一次粒子の粒径が、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  で、かつ比表面積が  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の黒色顔料組成物。

【請求項 5】放射線により架橋反応を起こし得る化合物、光重合開始剤及び請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の黒色顔料組成物とからなる黒色感放射線性樹脂組成物。

【請求項 6】有機顔料を含有する請求項 5 に記載の黒色感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】無機顔料を含有する請求項 5 または 6 に記載の黒色感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】請求項 5 ないし 7 のいずれか一項に記載の黒色感放射線性樹脂組成物の黒色硬化膜。

【請求項 9】体積抵抗率（膜厚  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、電圧 30 V 以下）が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以上である請求項 8 に記載の黒色硬化膜。

【請求項 10】請求項 8 または 9 に記載の黒色硬化膜を有するカラーフィルター。

【請求項 11】請求項 10 に記載のカラーフィルターを有する表示材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、黒色顔料組成物、黒色感放射線性樹脂組成物及び高抵抗黒色硬化膜に関し、特に液晶表示装置、電子表示装置、CCD 等の表示材料に使用されるブラックマトリックス形成用の樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】液晶表示装置、電子表示装置、CCD 等のカラー表示材料に使用されるカラーフィルターには、少なくとも 2 種類以上の色相に着色された微細な画素間に、光を遮断しコントラストを向上させる目的及び色純度の低下を防止するため、ブラックマトリックスが形成されている。

【0003】従来、このようなブラックマトリックスは、通常ガラス基板上に Cr、Ni、Al 等の金属薄膜を蒸着、スパッタ、真空成膜法等により形成し、この金属薄膜上にフォトリソを塗布、所望のパターンを施

したフォトリソを介して紫外線を照射した後、現像処理しレジストパターンを得、エッチング等の手段を用いてレジスト部分以外の金属薄膜部を除去し、最終的にレジストを剥離し得ていた。しかしながら、これらの工程は煩雑なため、製造コストが高く、これを用いるカラーフィルターのコストも高くなるという欠点がある。また、エッチング等により除去される金属の除害設備等が必要なことから、更にコストがかかるという問題点をほらんでいる。

【0004】一方、上記のような金属薄膜を用いたブラックマトリックスの問題点を改善する種々の方法が検討されている。例えば、特開平 2-239204 には、ポリイミド樹脂にカーボンブラック等の遮光剤を分散し、これを用いてブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。しかしながらこの方法は、ガラス基板に組成物を塗布し膜を形成した後、更にその膜上にフォトリソを塗布し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経るものであり、工程の簡略化、コストの低減の面で不十分である。

【0005】また、感放射線性樹脂に色素を直接内添した組成物が報告されている。これらの材料の多くは、遮光性を上げるためカーボンブラックを用いており、例えば特開平 4-63870 には、光重合性化合物に、カーボンブラック、有機顔料を分散し、これによりブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。この方法によれば、ガラス基板上に、組成物を塗布し、露光、現像の工程のみでブラックマトリックスが形成され、工程の簡略化に大きく寄与できる。

【0006】しかしながら、カーボンブラックは遮光性が他の有機顔料に比べ高いものの導電性を有し、遮光性を上げるため感放射線性樹脂中にカーボンブラックをあまり多く内添させると、形成されたブラックマトリックス自体も導電性を有してしまう。そのため、これらの材料を用いてカラーフィルターを製造した場合、液晶駆動電極と導通、又はブラックマトリックスを通じて電界がにげてしまい、その結果液晶が作動しない、あるいは誤動作する等の不具合が生じてしまうため、更に厚い絶縁性の膜あるいは、電界遮断膜を形成する必要があるという欠点がある。

【0007】かかる不具合を解決するため、特開平 1-141963 にはチタンの酸化物もしくは酸窒化物を用いた被覆組成物の提案がなされている。この組成物は、体積抵抗率が  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以上であるとされているものの、チタンの酸化物もしくは酸窒化物を含む組成物は、オーミックな挙動を示さず、印加電圧が高いほどその体積抵抗率は低くなる傾向がある。測定器の印加電圧は極めて低いものであり、液晶表示装置等のデバイスに印加される電圧、すなわち 3～30 V での体積抵抗率は、これより低くなり、最悪の場合絶縁破壊を起こすおそれがあるという欠点を有している。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】このため印加電圧が高い状況下、また強電界中でも絶縁破壊を起こすことのない高抵抗黒色硬化膜の開発が望まれている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0010】すなわち、本発明は、

- (a) 高分子化合物とチタンブラックを含有し、かつ 10  
下記の性質を有する黒色顔料組成物  
顔料組成物膜の、波長380～780nmにおける透過  
光の色度が、 $Y=1.0$ のとき、 $0.170 \leq x \leq 0.270$ 、 $0.190 \leq y \leq 0.320$ である
- (b) 高分子化合物がカルボキシル基を有する化合物  
である(a)に記載の黒色顔料組成物
- (c) チタンブラックの含有量が組成物の固形分中6  
0～80重量%である(a)または(b)に記載の黒色  
顔料組成物
- (d) チタンブラックの一次粒子の粒径が、 $0.01 \sim 1 \mu m$ で、かつ比表面積が $5 \sim 40 m^2/g$ である 20
- (a)ないし(c)のいずれか一項に記載の黒色顔料組  
成物
- (e) 放射線により架橋反応を起こし得る化合物、光  
重合開始剤及び(a)ないし(d)のいずれか一項に記  
載の黒色顔料組成物とからなる黒色感放射線性樹脂組成  
物
- (f) 有機顔料を含有する(e)に記載の黒色感放射  
線性樹脂組成物
- (g) 無機顔料を含有する(e)または(f)に記載 30  
の黒色感放射線性樹脂組成物
- (h) (e)ないし(g)のいずれか一項に記載の黒  
色感放射線性樹脂組成物の黒色硬化膜
- (i) 体積抵抗率(膜厚1～2 $\mu m$ 、電圧30V以  
下)が、 $10^7 \Omega \cdot cm$ 以上である(h)に記載の黒色  
硬化膜
- (j) (h)または(i)に記載の黒色硬化膜を有す  
るカラーフィルター
- (k) (j)に記載のカラーフィルターを有する表示  
材料

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の黒色顔料組成物、黒色感放射線性樹脂組成物及び高抵抗黒色硬化膜について詳細に説明する。

【0012】本発明の黒色顔料組成物において、透過光の色度は次のように測定される。すなわち、膜厚1 $\mu m$ の時の波長380～800nmにおける透過率が80%以上の高分子化合物を用いて、チタンブラックの全固形分に対する含有量が60～80%となるように有機溶媒中で分散させた時に得られる黒色顔料組成物をスピスコ 50

ート法等の塗布法でガラス基板上に3点程度成膜し、JIS Z 8722により、得られた基板を標準の光Cを用い、2度視野に基づくXYZ表色系にて、波長380～780nmにおける透過光のY、x、y値をそれぞれの基板によって測定し、Y値に対しxおよびy値をプロットすることにより、 $Y=1.0$ の時のx、y値を外挿することで得られる。

【0013】 $Y=1.0$ のとき、 $0.170 \leq x \leq 0.270$ 、 $0.190 \leq y \leq 0.320$ の色度を有するようにチタンブラックを分散させた黒色顔料組成物は、成膜した際、表面光沢を示すと同時に、高い抵抗率を付与することができる。これは、チタンブラック顔料粒子の分散が進むと同時に、その顔料粒子表面に均一に高分子化合物が付着し、本来チタンブラック自身が有している抵抗率を更に上昇させるためであると推察される。このことによって、黒色顔料組成物、黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜は、高い抵抗率を示す。

【0014】 $Y=1.0$ のとき、 $x < 0.170$ または、 $y < 0.190$ となる場合、成膜した膜は、表面光沢がなく抵抗率も著しく低い。また逆に、 $0.270 < x$ または、 $0.320 < y$ となる場合、過分散状態となりチクソトロピー性が激しく、もしくは粘度が著しく高くなり好適ではない。

【0015】本発明の黒色顔料組成物を作製する方法は、高分子化合物、チタンブラック、有機溶剤、分散助剤等を加え、ボールミル、サンドミル、ディゾルバー等の分散機を用いて黒色顔料組成物の色度が、前記記載の数値になるように分散する。この際、ゲル化する恐れがある高分子化合物を用いた場合必要に応じてハイドロキノン等の重合禁止剤を添加したり、冷却しても良い。

【0016】本発明の黒色顔料組成物において、チタンブラックを分散させる際に使用され高分子化合物は特に制限はないが、チタンブラックを良好に分散でき、かつ分散安定性のあるものが望まれる。その中で、カルボキシル基をユニットに有する高分子化合物は特に有用である。

【0017】カルボキシル基をユニットに有する高分子化合物は、例えばマレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物、もしくは置換基を有しても良い(メタ)アクリル酸からなるユニットを有する。

【0018】例えば、マレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物ユニットを有する高分子化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -アルキルスチレン等のスチレン又はその誘導体のモノマー類と共重合することにより共重合化合物を得たのち(共重合比 前者1に対し後者1～5、好ましくは1～3)、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、もしくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチ

5

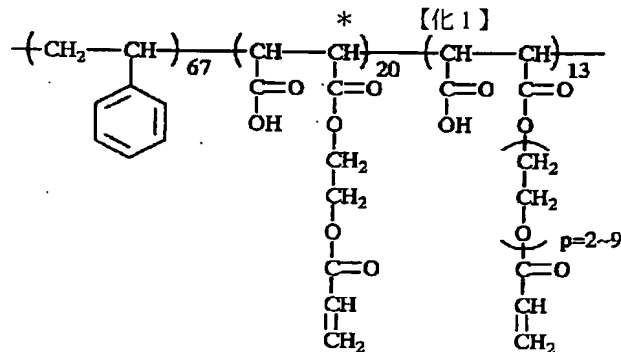
6

レングリコールモノアクリレート等のアルコール性ヒドロキシ基の残存したアクリル酸エステル等にて加水分解あるいは部分エステル化させる方法や、アニリン、ベンジルアミン等のアミン類をアミド化させ得ることができる。

\*【0019】本発明で使用するマレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物ユニットを有する高分子化合物を次に例示する。

【0020】

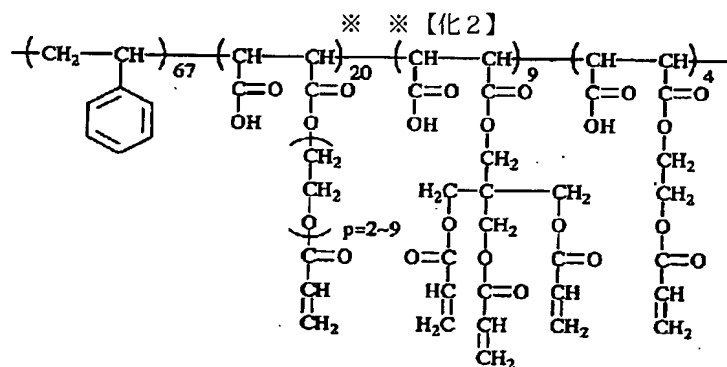
【化 1】

 $M_D = 25,000$ 

(1-1)

【0 0 2 1】

※ ※ 【化2】

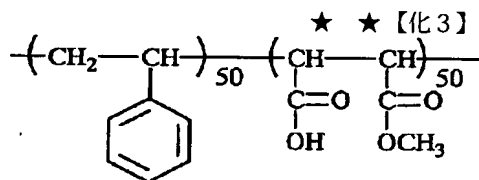


**M<sub>D</sub> = 9,000**

(1-2)

【0 0 2 2】

★ ★ 【化3】

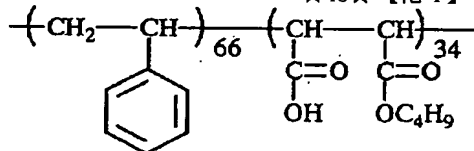


**M<sub>D</sub>=25,000**

(1-3)

【0 0 2 3】

☆40☆ 【化4】

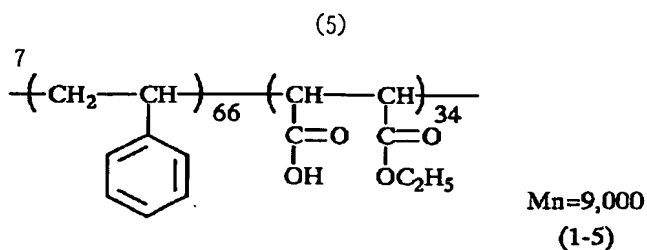


$M_n = 9,000$

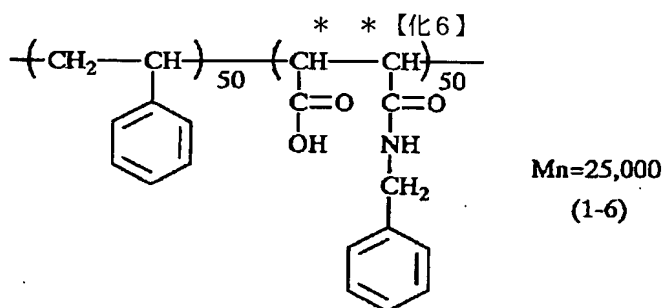
(1-4)

【0024】

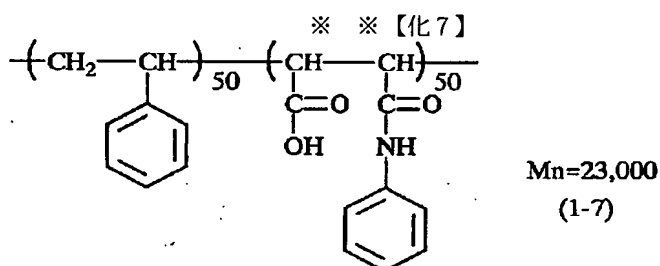
【化5】



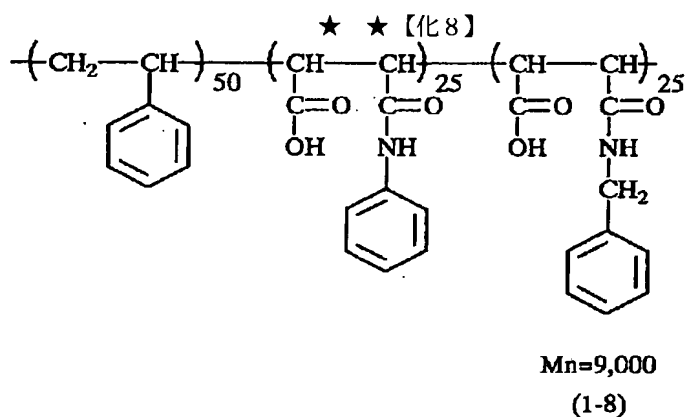
【0025】



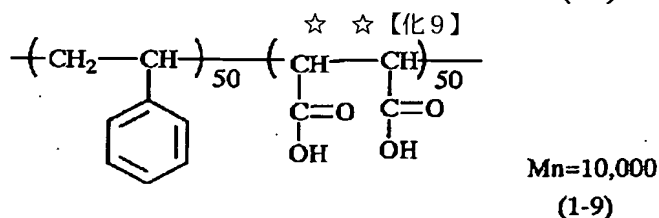
【0026】



【0027】



【0 0 2 8】



【0029】ここでpは繰り返し数を示し、その数値は括弧内のユニットが2～9個繰り返されていることを示す。

【0030】また、(メタ)アクリル酸ユニットを含む高分子化合物としては、(メタ)アクリル酸の単独重合物や、エチレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリ

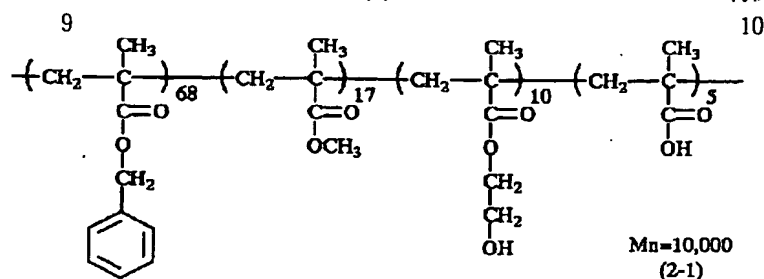
リル、(メタ)アクリル酸エステル等のモノマー類と(メタ)アクリル酸を共重合する事によって得ることができる。この高分子化合物を次に例示する。

【0 0 3 1】

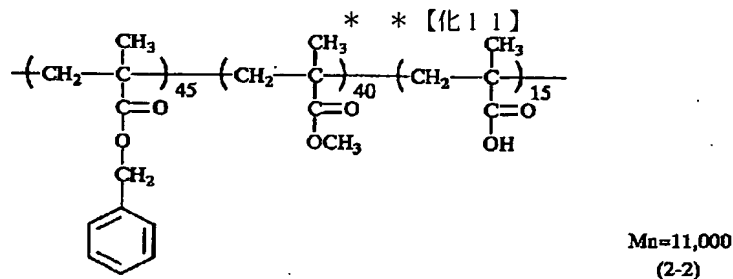
【化 10】

(6)

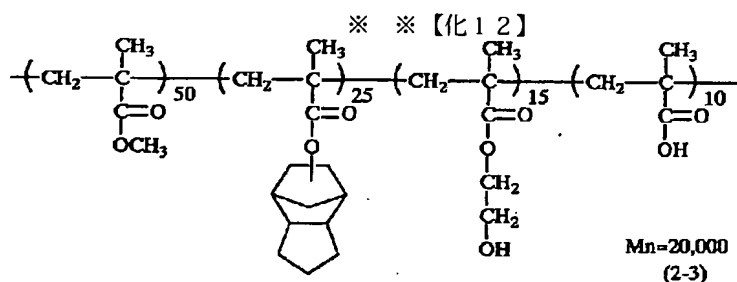
特開平 10-114836



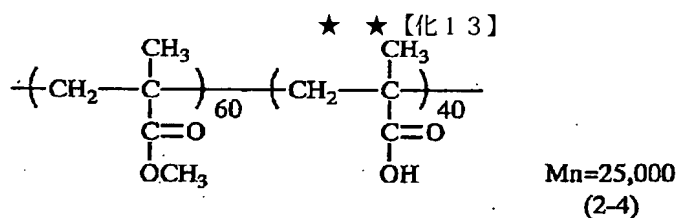
【0032】



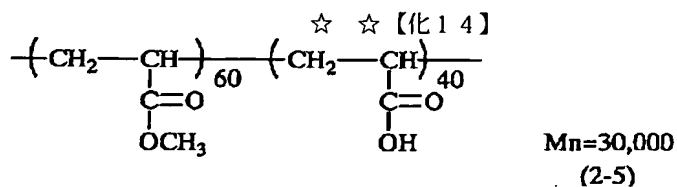
【0033】



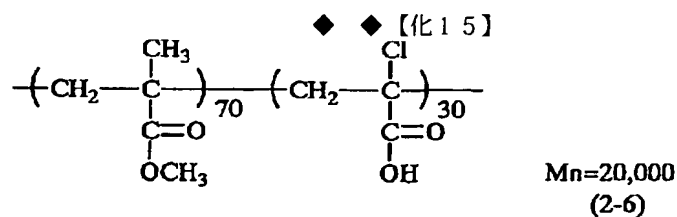
【0034】



【0035】



【0036】



【0037】これらの高分子化合物の重量平均分子量 (Mw) は、2,000~200,000、好ましくは 5,000~150,000、さらには、8,000~ 80,000 がより好ましい。重量平均分子量が、2,000未満の場合分散安定性に欠け、放置時間とともにチタンブラックが凝集してくる恐れがある。また、重量

平均分子量が、200,000を越える場合分散安定性は増すものの、分散液の粘度が著しく高くなり、黒色顔料組成物、黒色感放射線性組成物を得るのに適当でない。

【0038】本発明の黒色顔料組成物を得るために必要な高分子化合物の使用量は、チタンブラック顔料に対し10～150重量%、好ましくは15～100重量%である。使用量が10重量%未満の場合、分散安定性に欠け、また150重量%を越えると、チタンブラックの含有量が低くなり、十分な遮光性を有する黒色顔料組成物、黒色感放射線性組成物及び黒色硬化膜を得るのに適当でない。

【0039】チタンブラックは、チタンの酸化または二酸化チタンの還元により得られるもので、例えば二酸化チタンと一酸化チタン及び／又は窒化チタンを構成成分とする黒色顔料であり、例えば三菱マテリアル（株）より市販されている。本発明に用いられるチタンブラックとしては、抵抗率を付与しさらに高い遮光性および塗布膜均一性を得るために、一次粒子の粒径が、0.01～1 $\mu$ mで、かつ比表面積が5～40m<sup>2</sup>/gであるものが好ましい。粒径が0.01 $\mu$ m未満および比表面積が40m<sup>2</sup>/gを越えると、必要十分な遮光性が得られないばかりでなく、分散性が低くなり、逆に粒径が1 $\mu$ mを越えるおよび比表面積が5m<sup>2</sup>/g未満の場合、表面光沢性が損なわれるばかりでなく、抵抗率も付与できない。

【0040】本発明の黒色顔料組成物を得るために、更に必要に応じて、分散助剤等の化合物を添加しても良い。これらの化合物は、チタンブラック顔料粒子と分散剤として用いている高分子化合物の仲介をする化合物で、チタン顔料粒子表面、および高分子化合物に電気的、化学的に吸着し、分散安定性をさらに上昇させる機能を持つ。

【0041】分散助剤の例としては、ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン、ポリオキシレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤等の顔料分散剤や、アントラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ピランスロン系、インダンスロン系、アンスラピリミジン系、ジプロモアンザンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系等の有機顔料を母体とし、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボンアミド基、スルホンアミド基等の置換基を導入した有機顔料の誘導体等が挙げられる。これらの分散助剤の使用量としては、チタンブラックに対して、0.1～15重量%、好ましくは、0.5～10重量%である。

【0042】黒色顔料組成物を得るために使用される有機溶剤としては特に制限はなく、例えば、ケトン系、ア

ルコール系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ酢酸エステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル類、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のプロピオン酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等を挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせ使用しても良い。

【0043】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物は、前記記載の色度を有するようにチタンブラックを分散させた黒色顔料組成物と放射線により架橋反応を起こし得る化合物、光重合開始剤とから構成されているものであり、必要に応じて有機顔料、無機顔料を含んでも良い。

【0044】本発明に用いられる放射線により架橋反応を起こし得る化合物としては、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸グリシジルエステル、ポリオールグリシジルエステル、脂肪族又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ基と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、グリセリン、メチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエステル化合物、N-メチロールメラミン、N-メチロールベンゾグアナミン、（ポリ）N-メチロール（メタ）アクリルアミド等と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエステル化合物、無水マレイン酸と共重合可能なモノマー類とを重合して得られるポリマーとヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸と反応物、アジドベンゾフェノン、アジドカルコン、アジドスチルベン、アジドベンザルシクロヘキサノン等のアジド化合物、メタノール、エタノール、プロパノール等の低



級アルコール、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、グリセリン、メチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとアジド安息香酸の縮合物、また、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルフェノール、ビニル安息香酸、スチレン、無水マレイン酸、ビニルブチラール、クロロプレン、塩化ビニル、ビニルピロリドン等のモノマー類を単独又は2種以上組み合わせて、ラジカル重合法もしくはイオン重合法等で重合させて得られる高分子化合物等が挙げられる。これらの使用量は、黒色顔料組成物中の高分子化合物100重量部に対し50~150重量部、好ましくは80~120重量部程度である。

【0045】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤としては、ベンジル、ベンゾインエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸のエステル化物、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンジルジメチルケタール、2-ブトキシエチル-4-メチルアミノベンゾエート、クロロチオキサントン、メチルチオキサントン、エチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、ジメチルアミノメチルベンゾエート、ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォーマート、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(4-メトキシフェニル)ビスイミダゾール等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらの使用量は、黒色感放射線性樹脂組成物の固形分を100重量部としたとき0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部加えることが良い。

【0046】本発明に用いることができる有機顔料としては、アントラキノン系、フタロシアニン系、ベンゾイミダゾロン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ピランスロン系、インダンスロン系、アンスラピリミジン系、ジプロモアンザンスロ

ン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系等の顔料が挙げられる。詳細は、色材工学ハンドブック(色材協会編)の有機顔料部に書かれてあるものが使用できる。また、必要に応じて、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0047】本発明に用いることができる無機顔料としては、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、群青、紺青、酸化クロム、アンチモン白、鉄黒、鉛丹、硫化亜鉛、カドミウムエロー、カドミウムレッド、亜鉛、マンガン紫、コバルト紫、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等の金属酸化物、金属硫化物、硫酸塩、金属水酸化物、金属炭酸塩等を挙げることができる。また、抵抗率を損なわない程度に従来公知のカーボンブラック等の炭素系無機顔料も挙げることができる。詳細は、色材工学ハンドブック(色材協会編)の無機顔料部に書かれてあるものが使用できる。また、必要に応じて、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0048】本発明に用いられる各顔料の割合は、黒色感放射線性樹脂組成物の固形分(有機溶剤以外のもの)量を100重量部としたとき、チタンブラックの割合は、1~70重量部、好ましくは5~60重量部、有機顔料または無機顔料の割合は、60重量部以下、好ましくは50重量部以下で使用され、かつ総顔料割合は、20~80重量部、好ましくは30~75重量部で用いることができる。顔料総割合が20重量部未満の場合、遮光性が充分でなく、80重量部を超えると、感度が低下しパターン化ができないなどの不都合を生じる恐れがある。

【0049】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる各成分(固形分)は、通常有機溶剤に溶解及び/又は分散させて用いられる。用いる有機溶剤としては特に制限はなく黒色顔料組成物を得るために使用される有機溶剤と同じものが使用できる。また、必要に応じて基板との密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系の界面活性剤及び紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を使用することができる。ボールミル、サンドミル、ディゾルバー等の分散機を用いて得られた黒色感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて高圧分散処理等の再分散化処理を施したり、濾過を行い夾雑物を取り除いて使用される。

【0050】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物により得られる黒色硬化膜は通常次のように作成される。すなわち、前記の方法で得られた黒色感放射線性樹脂組成物を、ガラス基板等の基板上に、スピンコート法、ロールコート法、印刷法、バーコート法等の方法で、膜厚が通常0.5~5 $\mu$ mになるように塗布し、ソフトベークを行い膜を作る。次に放射線(例えば電子線、紫外線、好

ましくは紫外線)を全面に照射し、ポストベーク等の処理をして黒色硬化膜を得る。得られた黒色硬化膜は、体積抵抗値として $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の値をもち充分絶縁性があり、遮光性、基板に対する密着性も高い。また、パターンを形成させる場合は、ソフトベーク後に、ドットパターン、ストライプパターン等の所定の形状のマスクを密着させ、このマスクを通して放射線を照射してパターンを露光した後、現像、ポストベーク等の処理をして得ることができる。

【0051】本発明のカラーフィルターは上記のような、高抵抗率を有し遮光性、密着性に優れた黒色硬化膜からなるブラックマトリックスを有するものである。このカラーフィルターを製造するには、ガラス基板上に上記の方法で、所定のパターンを有する本発明の黒色硬化膜からなるブラックマトリックスを設け、次いで公知の方法で、所定の場所にR、G、BもしくはY、M、Cの画素を形成すればよい。また、本発明の表示材料としては液晶表示装置、電子表示装置、CCD等が挙げられる。たとえば液晶表示装置の場合、バックライト部、偏光フィルム部、液晶部、本発明のカラーフィルター部、偏光フィルム部等から構成され、各部がこの順に積層されたものである。

【0052】

【実施例】実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0053】実施例1 (黒色顔料組成物)

高分子化合物として、(1-2) 7.96g、チタンブラック13M (商品名:三菱マテリアル製酸化チタン) 19.90g (一次粒子径 0.2  $\mu\text{m}$ 、比表面積 13  $\text{m}^2/\text{g}$ )、分散助剤として、銅フタロシアニン系化合物 0.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 71.64gに加え、サンドミルにて分散化を行い、本発明の黒色顔料組成物を得た。分散した黒色顔料組成物をB型粘度計にて測定(温度25℃)したところ、チクソトロピー性が低く非常に良好であった。また、得られた顔料組成物をガラス基板上に塗布し、成膜し、顕微鏡観察したところ、凝集は見られず、また光沢があり均一な膜であった。また、この膜を、標準の光Cを用いた2度視野に基づくXYZ表色系にて、波長380~780nmにおける透過光の色度測定した際、 $Y=1.0$ のとき、 $x=0.22$ 、 $y=0.263$ であった。

【0054】実施例2 (黒色顔料組成物)

高分子化合物として、(1-2) 7.96g、チタンブラック13R (商品名:三菱マテリアル製) 19.90g (一次粒子径 0.04  $\mu\text{m}$ 、比表面積 35  $\text{m}^2/\text{g}$ )、分散助剤として、銅フタロシアニン系化合物 0.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 71.64gに加え、サンドミルにて分散化

を行い、本発明の黒色顔料組成物を得た。分散した黒色顔料組成物をB型粘度計にて測定(温度25℃)したところ、チクソトロピー性が低く非常に良好であった。また、得られた顔料組成物をガラス基板上に塗布し、成膜し、顕微鏡観察したところ、凝集は見られず、また光沢があり均一な膜であった。また、この膜を、標準の光Cを用いた2度視野に基づくXYZ表色系にて、波長380~780nmにおける透過光の色度測定した際、 $Y=1.0$ のとき、 $x=0.213$ 、 $y=0.263$ であった。

【0055】実施例3 (黒色感放射線性樹脂組成物)  
実施例1で得られた黒色顔料組成物 48.64g、実施例2で得られた黒色顔料組成物 10.53g、C I ピグメントレッド177 20.0%、エステル系分散剤 4.0%、溶媒 76.0%からなる顔料ペースト 15.99g、放射線により架橋反応を起こし得る化合物として、DPHA (商品名 日本化薬製アクリレート樹脂) 4.02g、混合光重合開始剤として、イルガキュアー369 (商品名 チバガイギー製) 1.54g、DET X-S (商品名日本化薬製) 0.77g、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール(黒金化成製) 0.77g、アクセルM (商品名 川口化学製) 0.77g、固形分調整溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 16.98gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得た。

【0056】実施例4 (黒色硬化膜)

実施例3で得られた黒色感放射線性樹脂組成物を、2% RBS-25 (商品名 ケミカルプロダクツ社製弱アルカリ性洗浄剤)水溶液で10分間超音波洗浄、純水洗浄後、200℃のホットプレート上で10分間脱水ベークしたガラス基板上に回転塗布し、50℃の循環式オーブンにて1分間プレソフトベークを行った後、表面温度100℃のホットプレート上で100秒間ソフトベークを行った。次に500W超高压水銀灯を用い、100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射した。その後、表面温度200℃のホットプレート上でポストベークして本発明の黒色硬化膜を得た。次に、このガラス基板を電子スペクトル測定装置にセットし、380~780nmにおけるY値を測定した。このとき $Y=0.01$ で、その時の膜厚は1.5  $\mu\text{m}$ であった。光学濃度(OD)を、次式にて計算したところ、3.0であり充分な遮光性があった。

【0057】

【数1】 $OD = \log(100/Y)$

【0058】次に、この黒色硬化膜上に断面積0.283  $\text{cm}^2$ の円柱状の棒を、接着剤(アラルダイトラピッド チバガイギー製エポキシ系接着剤)にてはりつけ、80℃のオーブン中に1時間放置し接着剤を硬化させ

た。その後、引っ張り強度試験機（引っ張り速度 10 mm/分）にて密着強度を測定したところ、94 kgf/cm<sup>2</sup> であり、高い強度を示した。

#### 【0059】実施例5（黒色硬化膜）

ガラス基板をクロム蒸着基板にした以外は実施例4と同様の操作を行い本発明の黒色硬化膜を得た。次に、黒色硬化膜上に面積0.28 cm<sup>2</sup> (S) の円形電極を銀ペーストにより形成し、この電極と対向電極であるクロム蒸着面との間に、定電圧発生装置（ケンウッド製 PA36-2A レギュレーテッド DC パワーサプライ）を用いて一定の電圧（V）を印加し、膜に流れる電流（A）を電流計（アドバンテスト製 R644C デジタルマルチメーター）にて測定した。次に、黒色膜の膜厚（d）cm を測定し、次式にて抵抗率を計算した。その結果、印加電圧10Vにおいても、10<sup>12</sup> Ω・cm 台であり、極めて高い抵抗率を示した。

#### 【0060】

##### 【数2】

体積抵抗 (Ω・cm) = (V・S) / (A・d)

#### 【0061】実施例6（パターン形成）

実施例3で得られた高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を、2% RBS-25（商品名 ケミカルプロダクツ社製弱アルカリ性洗浄剤）水溶液で10分間超音波洗浄、純水洗浄後、200℃のホットプレート上で10分間脱水バークしたガラス基板上に回転塗布し、50℃の循環式オープンにて1分間プレソフトバークを行った後、表面温度100℃のホットプレート上で100秒間ソフトバークを行った。次に500W超高压水銀灯を用い、ブラックマトリックスパターンの描かれたマスクを通して100 mJ/cm<sup>2</sup> のエネルギーを照射した。その後、0.19% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、0.19% エマルゲンA-60（商品名 花王製）からなる液温25℃の現像液を用いて、流量：500 ml/分、吐出圧：1 kg/cm<sup>2</sup> にてシャワー現像を20秒行った。水洗後、表面温度200℃のホットプレート上でポストバークした後、顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、残渣の全くない10 μm のパターンが解像された。また、ブラックマトリックスパターンを形成したガラス基板上にR、G、Bの画素をパターン形成して、カラーフィルターを作成した。

#### 【0062】実施例7

実施例1で得られた黒色顔料組成物 48.64 g、実施例2で得られた黒色顔料組成物10.53 g、C1ピグメントレッド177 20.0%、エステル系分散剤 4.0%、溶媒 76.0% からなる顔料ペースト 8.07 g、MA-600（商品名 三菱化学製カーボンブラック） 20.71%、エステル系分散剤 4.97%、溶媒 74.32% からなる顔料ペースト 4.12 g、放射線により架橋反応を起こし得る化合物として、DPHA（商品名 日本化薬製アクリレート

樹脂）4.86 g、混合光重合開始剤として、イルガキュア-369（商品名 チバガイギー製） 1.54 g、DETX-S（商品名 日本化薬製） 0.77 g、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール（黒金化成製） 0.77 g、アクセルM（商品名 川口化学製） 0.77 g、固形分調整溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.97 gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得た。この組成物を実施例6の方法に準じてパターン転写したところ、残渣が全くない15 μm のパターンが解像された。また、実施例4、5の方法に準じて各種項目を測定したところ、光学濃度は3.5（膜厚 1.5 μm）、密着強度は67 kg/cm<sup>2</sup>、抵抗率は、10Vの印加電圧の時10<sup>7</sup> 台であり充分高かった。

#### 【0063】比較例

MA-600（商品名 三菱化学製カーボンブラック） 20.71%、エステル系分散剤 4.97%、溶媒 74.32% からなる顔料ペースト 23.0 g、放射線により架橋反応を起こし得る化合物として、（1-2） 46.2 g 及びDPHA（商品名 日本化薬製アクリレート樹脂） 7.7 g、混合光重合開始剤として、イルガキュア-369（商品名 チバガイギー製） 1.54 g、DETX-S（商品名 日本化薬製） 0.77 g、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール（黒金化成製） 0.77 g、アクセルM（商品名 川口化学製） 0.77 g、固形分調整溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.25 gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して黒色感放射線性樹脂組成物を得た。この組成物を実施例4、5の方法に準じて各種項目を測定したところ、光学濃度は3.8（膜厚 1.5 μm）であり遮光性をもっているものの、抵抗率は5V以下の印加電圧が低い場合でも10<sup>3</sup> 台であり、導電性をもっていた。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明の黒色顔料組成物は、成膜した際、波長380~780 nmにおける透過光の色度が、Y=1.0のとき、0.170 ≤ x ≤ 0.270、0.190 ≤ y ≤ 0.320の色度を有し、それらを用いて調製した黒色感放射線性樹脂組成物の黒色硬化膜は、充分な遮光性、密着性、高抵抗率を有し、液晶表示装置、電子表示装置やCCD等の表示材料に使用される高精細なブラックマトリックスパターンを簡便に製造することができる。また、この黒色硬化膜を有するカラーフィルターを液晶表示装置に使用すると、液晶駆動電極と導通、又はブラックマトリックスを通じて電界がにげることがなく、その結果液晶が安定に作動する。

(11)

特開平 1 0 - 1 1 4 8 3 6

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/004  
// C 0 9 D 5/00

識別記号  
5 0 5

F I

G 0 3 F 7/004  
C 0 9 D 5/00

5 0 5

C